

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 02 JUN 2004

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 18 697.2

Anmeldetag: 24. April 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Hydrierung einer monoolefinisch ungesättigten Verbindung

IPC: C 07 B, C 07 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 19. Januar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Klostermeyer

Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydrierung einer monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, zu einer gesättigten Verbindung, die die gleichen mindestens zwei funktionellen Gruppen trägt, in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Katalysator.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man als monoolefinisch ungesättigte Verbindung eine Verbindung einsetzt, die erhältlich ist durch Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei man als terminale Olefine zwei Olefine einsetzt, die unabhängig voneinander die Formel $H_2C=CHR^1$ aufweisen, in der R^1 für eine Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, steht.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, wobei man die Addition in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen Verbindung, die Rhodium, Ruthenium, Palladium oder Nickel enthält, als Katalysator durchführt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 2 oder 3, wobei man die Addition in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Katalysator durchführt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 und 5, wobei man bei der Addition die gleiche, Rhodium enthaltende Verbindung als Katalysator einsetzt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbon-

säureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, Hexendisäurediester einsetzt unter Erhalt von Adipinsäurediester bei der Hydrierung.

- 5 8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, Butendinitril einsetzt unter Erhalt von Adipodinitril bei der Hydrierung.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, 5-Cyanopentensäureester einsetzt unter Erhalt von 5-Cyanovaleriansäureester bei der Hydrierung.
- 15 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, wobei man die Hydrierung in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung der Formel $[L^1RhL^2L^3R]^+X^-$ als Katalysator durchführt, worin
- 20 L^1 ein anionischer Pentahapto-Ligand ist;
 L^2 für einen neutralen 2-Elektronendonator steht;
 L^3 für einen neutralen 2-Elektronendonator steht;
R ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus H, C_1 - C_{10} -Alkyl-, C_6 - C_{10} -Aryl- und C_7 - C_{10} -Aralkyl-Liganden
25 X^- für ein nichtkoordinierendes Anion steht;
- und worin zwei oder drei von L^2 , L^3 und R gegebenenfalls verbunden sind.
- 30 11. Verfahren nach Anspruch 10, worin L^1 Pentamethylcyclopentadienyl ist.
- 35 12. Verfahren nach den Ansprüchen 10 und 11, worin X^- ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus BF_4^- , $B(\text{perfluorphenyl})_4^-$, $B(3,5\text{-bis(trifluormethyl)-phenyl})_4^-$, $Al(OR^F)_4^-$ wobei R^F für gleiche oder unterschiedliche perfluorierte aliphatische oder aromatische Reste steht.

3

13. Verfahren nach Anspruch 10 bis 12, wobei L^2 und L^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C_2H_4 , $CH_2=CHCO_2Me$, $P(OMe)_3$ und $MeO_2C-(C_4H_8)-CO_2Me$.

5 14. Verfahren nach den Ansprüchen 10 bis 13, wobei L^2 und L^3 zusammen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Acrylnitril und 5-Cyanopentensäureester.

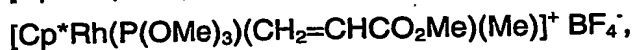
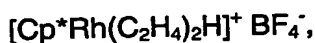
15. Verfahren nach den Ansprüchen 10 bis 14, wobei L^2 und R zusammen $-CH_2-CH_2CO_2Me$ darstellen.

10

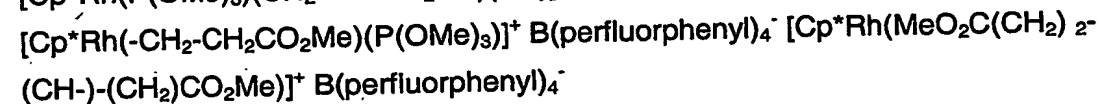
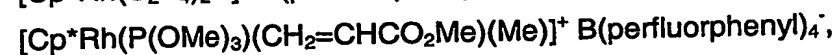
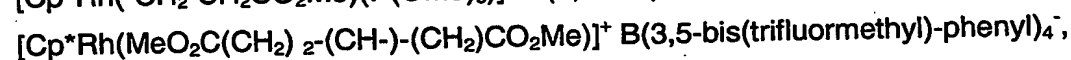
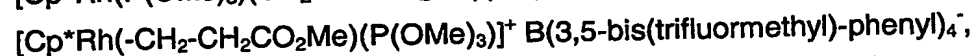
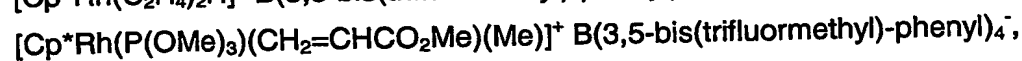
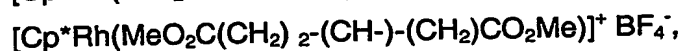
16. Verfahren nach den Ansprüchen 10 bis 15, wobei L^2 , L^3 und R zusammen $MeO_2C(CH_2)_2-(CH)-(CH_2)CO_2Me$ darstellen.

15

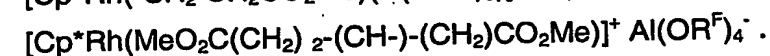
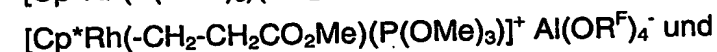
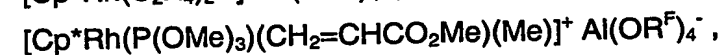
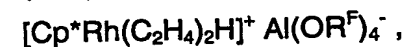
17. Verfahren nach Anspruch 10, wobei man die Hydrierung durchführt in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Katalysator, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



20



30



wobei R^F für gleiche oder unterschiedliche perfluorierte aliphatische oder aromatische Reste steht.

- 5 18. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 17, wobei man die Hydrierung bei einem Wasserstoff-Partialdruck im Bereich von 0,1 bar bis 200 bar durchführt.
- 10 19. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 18, wobei man die Hydrierung bei einer durchschnittlichen mittleren Verweilzeit der monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, im Bereich von 0,1 bis 100 Stunden beträgt.
- 15 20. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 19, wobei man die Hydrierung bei einer Temperatur im Bereich von 30°C bis 160°C durchführt.
- 20 21. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 20, wobei man mindestens 5 % der eingesetzten monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, zu einer gesättigten Verbindung, die die gleichen mindestens zwei funktionellen Gruppen trägt, hydriert.
- 25 22. Verfahren nach Anspruch 5, wobei man die in der Addition erhaltene Mischung ohne Abtrennung der als Katalysator eingesetzten, Rhodium enthaltenden Verbindung einer Hydrierung gemäß den Ansprüchen 1 bis 21 zuführt.

Verfahren zur Hydrierung einer monoolefinisch ungesättigten Verbindung

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung einer monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, zu einer gesättigten Verbindung, die die gleichen mindestens zwei funktionellen Gruppen trägt, in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Katalysator.

- 15 Zahlreiche gesättigte Verbindungen, die zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, tragen, haben eine große technische Bedeutung.

- 20 So stellen beispielsweise Adipinsäure oder deren Derivate wichtige Ausgangsverbindungen zur Herstellung technisch bedeutsamer Polymere, wie Polyamid 6 oder Polyamid 66, dar.

- 25 Solche Verbindungen können beispielsweise erhalten werden durch Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen.

- 30 So kann Hexendisäurediester durch Addition von Acrylsäureester in Gegenwart entsprechenden Katalysatorsysteme hergestellt werden, wie dies beispielsweise in J. Organomet. Chem. 1987, 320, C56, US 4,451,665, FR 2,524,341, US 4,889,949, Organometallics, 1986, 5, 1752, J. Mol. Catal. 1993, 85, 149, US 4,594,447, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1988, 27, 185, US 3,013,066, US, 4,638,084, EP-A-475 386, JACS 1991, 113, 2777-2779, JACS 1994, 116, 8038-8060 beschrieben ist.

- 35 Bei einer solchen Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindungen

derung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen, werden monoolefinisch ungesättigten Verbindungen erhalten, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe tragen.

5

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das die Hydrierung einer monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, zu einer gesättigten Verbindung, die die gleichen mindestens zwei funktionellen Gruppen trägt, auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht.

10

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

15

Die im Sinne der vorliegenden Erfindung als Katalysator bezeichneten Strukturen beziehen sich auf die Verbindungen, die als Katalysator eingesetzt werden; die Strukturen der unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen katalytisch aktiven Spezies können sich hiervon unterscheiden, werden aber von dem genannten Begriff „Katalysator“ mit umfasst.

20

Erfindungsgemäß wird eine monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, hydriert.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform kommen als monoolefinisch ungesättigte Verbindungen, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, tragen, solche in Betracht, die erhältlich sind durch Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen.

30

3

Vorteilhaft kann man als terminale Olefine zwei gleiche oder unterschiedliche, vorzugsweise gleiche, Olefine einsetzen, die unabhängig voneinander die Formel $H_2C=CHR^1$ aufweisen, in der R^1 für eine Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe oder Carbonsäureamidgruppe, vorzugsweise Carbonsäureestergruppe oder Nitrilgruppe, steht.

Im Falle der Carbonsäureestergruppe kommen vorteilhaft Ester von aliphatischen, aromatischen oder heteroaromatischen Alkoholen, insbesondere aliphatischen Alkoholen in Betracht. Als aliphatische Alkohole können vorzugsweise C_1 - C_{10} -Alkanole, insbesondere C_1 - C_4 -Alkanole, wie Methanol, Ethanol, i-Propanol, n-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, s-Butanol, t-Butanol, besonders bevorzugt Methanol eingesetzt werden. Die Carbonsäureamidgruppen können N- oder N,N-substituiert sein, wobei die N,N-Substitution gleich oder unterschiedlich, vorzugsweise gleich sein kann. Als Substituenten kommen vorzugsweise aliphatische, aromatische oder heteroaromatische Substituenten in Betracht, insbesondere aliphatische Substituenten, besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, besonders bevorzugt Methyl eingesetzt werden.

In einer vorteilhaften Ausführungsform kann man als terminales Olefin mit funktioneller Gruppe Acrylsäure oder deren Ester einsetzen. Die Herstellung von Acrylsäure, beispielsweise durch Gasphasenoxidation von Propen oder Propan in Gegenwart heterogener Katalysatoren, und die Herstellung von Acrylsäureestern, beispielsweise durch Veresterung von Acrylsäure mit den entsprechenden Alkoholen in Gegenwart homogener Katalysatoren, wie p-Toluolsulfonsäure, sind an sich bekannt.

Üblicherweise werden Acrylsäure bei der Lagerung oder der Verarbeitung ein oder mehrere Stabilisatoren zugesetzt, die beispielsweise die Polymerisation oder die Zersetzung der Acrylsäure vermeiden oder reduzieren, wie p-Methoxy-Phenol oder 4-Hydroxy-2,2,4,4-piperidin-N-oxid („4-Hydroxy-TEMPO“).

Solche Stabilisatoren können vor dem Einsatz der Acrylsäure oder deren Ester in dem Additionsschritt teilweise oder vollständig entfernt werden. Die Entfernung des Stabilisators kann nach an sich bekannten Verfahren, wie Destillation, Extraktion oder Kristallisation, erfolgen.

Solche Stabilisatoren können in der Acrylsäure in der zuvor eingesetzten Menge verbleiben.

- 5 Setzt man unterschiedliche Olefine ein, so werden bei der Addition üblicherweise Mischungen der verschiedenen möglichen Additionsprodukte erhalten.

Setzt man ein Olefin ein, so wird bei der Addition, die in diesem Fall üblicherweise als Dimerisierung bezeichnet wird, ein Additionsprodukt erhalten. Aus wirtschaftlichen Gründen ist diese Alternative meist bevorzugt.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform kommt als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt, Hexendisäurediester, insbesondere Hexendisäuredimethylester, in Betracht unter Erhalt von Adipinsäurediester, insbesondere Adipinsäuredimethylester, durch Hydrierung.

15

Aus Adipinsäurediester, insbesondere Adipinsäuredimethylester kann Adipinsäure durch Spaltung der Estergruppe erhalten werden. Hierzu kommen an sich bekannte Verfahren zur Spaltung von Estern in Betracht.

20

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt, Butendinitril in Betracht unter Erhalt von Adipodinitril durch Hydrierung.

25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt, 5-Cyanopentensäureester, insbesondere 5-Cyanopentensäuremethylester, in Betracht unter Erhalt von 5-Cyanovaleriansäureester, insbesondere 5-Cyanovaleriansäuremethylester, durch Hydrierung.

30

Die genannte Addition zweier terminaler Olefine kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, wie sie beispielsweise in J. Organomet. Chem. 1987, 320, C56, US 4,451,665, FR 2,524,341, US 4,889,949, Organometallics, 1986, 5, 1752, J. Mol. Catal. 1993, 85, 149, US 4,594,447, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1988, 27, 185, US 3,013,066, US, 4,638,084, EP-A-475 386, JACS 1991, 113, 2777-2779, JACS 1994, 116, 8038-8060 beschrieben sind.

10 Die Addition kann vorteilhaft in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen Verbindung, die Rhodium, Ruthenium, Palladium oder Nickel, vorzugsweise Rhodium enthält, als Katalysator durchgeführt werden.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Addition, insbesondere Dimerisierung, in Gegenwart der gleichen, bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Katalysator durchgeführt werden wie die Hydrierung der durch die Addition erhaltenen monoolefinisch ungesättigten Verbindung gemäß erfindungsgemäßem Verfahren.

20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann man die Hydrierung der durch die Addition erhaltenen monoolefinisch ungesättigten Verbindung gemäß erfindungsgemäßem Verfahren durchführen ohne eine Abtrennung oder Abreicherung der bei der Addition, insbesondere Dimerisierung, der genannten Olefine als Katalysator eingesetzten homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung.

25 Diese Verfahrensweise stellt gegenüber dem Stand der Technik einen großen Vorteil dar, da eine Aufarbeitung des bei der genannten Additionsreaktion erhaltenen Reaktionsaustrags entfällt. In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform kann der bei der Additionsreaktion, insbesondere Dimerisierungsreaktion erhaltene Reaktionsaustrag ohne Aufarbeitungsschritt der Hydrierung gemäß vorliegendem Verfahren über-
30 führt werden.

Dies kann beispielsweise durch Überführung des bei der Additionsreaktion erhaltenen Reaktionsaustrags aus der Additionsapparatur in eine weitere, für die Hydrierung vorgesehene Apparatur erfolgen, also durch eine räumliche Trennung von Additionsreak-
35 tion und Hydrierung. So kann beispielsweise die Additionsreaktion in einem Reaktor,

wie einem Rührkessel, einer Kesselkaskade, wie einer Rührkesselkaskade, oder einem Strömungsrohr oder in einer Kombination einer dieser Reaktorarten mit einem weiteren für die Hydrierung geeigneten Reaktor durchgeführt werden.

- 5 Dies kann beispielsweise erfolgen, indem man Additionsreaktion und Hydrierung nacheinander in dem gleichen Apparat durchführt, also durch eine zeitliche Trennung von Additionsreaktion und Hydrierung.

- 10 Vorzugsweise kann man die erfindungsgemäße Hydrierung in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung der Formel $[L^1RhL^2L^3R]^+X^-$ als Katalysator durchführen, worin

L^1 ein anionischer Pentahapto-Ligand, vorzugsweise Pentamethylcyclopentadienyl, ist;

15 L^2 für einen neutralen 2-Elektronendonator steht;

L^3 für einen neutralen 2-Elektronendonator steht;

R ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus H , C_1 - C_{10} -Alkyl-, C_6 - C_{10} -Aryl- und C_7 - C_{10} -Aralkyl-Liganden

20 X^- für ein nichtkoordinierendes Anion steht vorzugsweise für ein solches aus der Gruppe bestehend aus BF_4^- , $B(\text{perfluorphenyl})_4^-$, $B(3,5\text{-bis(trifluormethyl)phenyl})_4^-$, $Al(OR^F)_4^-$ wobei R^F für gleiche oder unterschiedliche perfluorierte aliphatische oder aromatische Reste, insbesondere für Perfluor-iso-propyl oder Perfluor-tert.-butyl, steht; und

25 und worin zwei oder drei von L^2 , L^3 und R gegebenenfalls verbunden sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform können L^2 und L^3 unabhängig voneinander ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus C_2H_4 , $CH_2=CHCO_2Me$, $P(OMe)_3$ und $MeO_2C-(C_4H_6)-CO_2Me$.

30

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können L^2 und L^3 miteinander verbunden sein. In diesem Fall können L^2 und L^3 zusammen insbesondere Acrylnitril oder 5-Cyanopentensäureester darstellen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können L^2 und R miteinander verbunden sein. In diesem Fall können L^2 und R zusammen insbesondere $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ darstellen.

- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können L^2 , L^3 und R miteinander verbunden sein. In diesem Fall können L^2 , L^3 und R zusammen insbesondere $\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2-(\text{CH})-(\text{CH}_2)\text{CO}_2\text{Me}$ darstellen.

- 10 In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform kann man die Hydrierung durchführen in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Katalysator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

- 15 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{H}]^+ \text{BF}_4^-$,
 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)(\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{Me})]^+ \text{BF}_4^-$,
 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me})(\text{P}(\text{OMe})_3)]^+ \text{BF}_4^-$,
 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2-(\text{CH})-(\text{CH}_2)\text{CO}_2\text{Me})]^+ \text{BF}_4^-$,
 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{H}]^+ \text{B}(3,5\text{-bis(trifluormethyl)-phenyl})_4^-$,
 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)(\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{Me})]^+ \text{B}(3,5\text{-bis(trifluormethyl)-phenyl})_4^-$,
 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me})(\text{P}(\text{OMe})_3)]^+ \text{B}(3,5\text{-bis(trifluormethyl)-phenyl})_4^-$,
20 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2-(\text{CH})-(\text{CH}_2)\text{CO}_2\text{Me})]^+ \text{B}(3,5\text{-bis(trifluormethyl)-phenyl})_4^-$,
 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{H}]^+ \text{B}(\text{perfluorphenyl})_4^-$,
 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)(\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{Me})]^+ \text{B}(\text{perfluorphenyl})_4^-$,
 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me})(\text{P}(\text{OMe})_3)]^+ \text{B}(\text{perfluorphenyl})_4^-$ und
 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2-(\text{CH})-(\text{CH}_2)\text{CO}_2\text{Me})]^+ \text{B}(\text{perfluorphenyl})_4^-$,
25 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{H}]^+ \text{Al}(\text{OR}^F)_4^-$,
 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)(\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{Me})]^+ \text{Al}(\text{OR}^F)_4^-$,
 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me})(\text{P}(\text{OMe})_3)]^+ \text{Al}(\text{OR}^F)_4^-$ und
 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2-(\text{CH})-(\text{CH}_2)\text{CO}_2\text{Me})]^+ \text{Al}(\text{OR}^F)_4^-$,

- 30 wobei R^F für gleiche oder unterschiedliche perfluorierte aliphatische oder aromatische Reste, insbesondere für Perfluor-iso-propyl oder Perfluor-tert.-butyl steht.

Solche Katalysatoren und ihre Herstellung kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, wie sie beispielsweise in EP-A-475 386, JACS 1991, 113, 2777-2779, JACS

- 35 1994, 116, 8038-8060 beschrieben sind.

Die Hydrierung gemäß vorliegendem Verfahren kann vorteilhaft bei einem Wasserstoff-Partialdruck im Bereich von 0,1 bis 200 bar durchgeführt werden. Bei der Hydrierung hat sich eine durchschnittliche mittlere Verweilzeit der monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, im Bereich von 0,1 bis 100 Stunden als vorteilhaft erwiesen. Weiterhin kommt für die Hydrierung vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von 30°C bis 160°C in Betracht.

10

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen besonders zum Tragen, wenn man mindestens 5 % der eingesetzten monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, zu einer gesättigten Verbindung, die die gleichen mindestens zwei funktionellen Gruppen trägt, hydriert.

15

Beispiele

20

Verwendete Abkürzungen:

Cp^* Pentamethylcyclopentadienyl = $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ -Anion

BAr^{F}_4 Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat = $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]$ -Anion

25

Die Versuche wurden unter einer Atmosphäre aus getrocknetem und nachgereinigtem Argon mittels Standard-Schlenk Technik durchgeführt. Methylenchlorid wurde über P_2O_5 getrocknet, Methylacrylat (Firma Aldrich, stabilisiert mit Methoxyphenol) wurde über Molsieb 4A gelagert und ohne weitere Behandlung eingesetzt. Der Komplex $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (Cp^* = Pentamethylcyclopentadienyl) wurde ausgehend von $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ nach der Vorschrift von K. Moseley, J. W. Kang, P. M. Maitlis J. Chem. Soc. (A) 1970, 2875-2883 hergestellt. Das Ausgangsmaterial $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ wurde nach der Vorschrift von B. L. Booth, R. N. Haszeldine, M. Hill J. Chem. Soc. (A) 1969, 1299-1303 synthetisiert.

30

Die zur Aktivierung des Katalysators benötigte Säure HBAr^{F}_4 wurde nach M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe Organometallics 1992, 11, 3920-3922 hergestellt. Dabei bezeichnet HBAr^{F}_4 das bis-Etherat der Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-Borsäure.

Die Analyse der Reaktionsausträge erfolgte mittels GC (Gerät: Hewlett Packard 5820;

- 5 Säule: HP-5; Länge: 30 m; Durchmesser: 0,25 mm; Filmdicke: 1.0 μm), wobei die Strukturaufklärung der Produkte zuvor mittels GC/MS-Kopplung erfolgte. Alle Angaben in Flächenprozent.

Beispiel 1

10

Analog zu Beispiel 14 in EP 475 386 wurden 20 mg (0.068 mmol) $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in einem geeigneten Reaktionsgefäß zunächst mit 40 ml Methylacrylat und anschließend bei 0 °C mit einer Lösung der stöchiometrischen Menge (bezogen auf Rh) der Säure HBAr^{F}_4 in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die Mischung wurde auf 55 °C erwärmt und nach bestimmten Zeiten wurden Proben zur gaschromatographischen Untersuchung entnommen (siehe Tabelle 1).

15

20

Die Reaktion kam ohne Wasserstoff-Zugabe schon nach 2 h zum Erliegen. Nach 22 h wurde die Schutzgasatmosphäre gegen Wasserstoff (1 bar) ausgetauscht, wobei die Leitung zur Wasserstoff-Versorgung geöffnet war und Wasserstoff nach Bedarf nachströmen konnte. Daraufhin wurde das Fortschreiten der Dimerisierung beobachtet (24 h). Dimethyladipat wurde bis zu diesem Zeitpunkt nicht nachgewiesen. Nach 90 h waren die linearen dimeren Ester fast vollständig zu Dimethyladipat hydriert worden. Zu diesem Zeitpunkt erfolgte eine erneute Zugabe von 40 ml Methylacrylat. Die umgehend nach Zugabe entnommene Probe (wiederum Zeit = 90 h) lässt eine Verdünnung des Reaktionsaustrages durch Methylacrylat erkennen. Nach weiteren 2 h konnten wiederum die ungesättigten Dimerisierungsprodukte der Formel $\text{MeOOC}-(n-\text{C}_4\text{H}_8)-\text{COOMe}$ beobachtet werden. Der an 100 % fehlende Anteil besteht aus Methylenchlorid sowie geringen Mengen von Methylpropionat, verzweigten Dimeren und Trimeren.

25

30

Das Beispiel belegt, dass der Katalysator auch nach der Hydrierung noch aktiv in der Dimerisierung von Methylacrylat ist.

Tabelle 1:

Zeit [h]	Methylacrylat $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Me}$ [Fl.-%]	Lin. Ungesättigte Diester $\text{MeO}_2\text{C}-(\text{nC}_4\text{H}_8)-\text{CO}_2\text{Me}$ [Fl.-%]	Dimethyladipat $\text{MeO}_2\text{C}-(\text{nC}_4\text{H}_8)-\text{CO}_2\text{Me}$ [Fl.-%]
2	63,7	26,8	0,0
4	63,3	27,5	0,0
22	63,4	27,5	0,0
24	8,6	82,9	0,0
90	0,0	2,8	87,5
90	55,9	1,3	39,1
93	29,2	23,8	40,8

- 5 Ein Vergleichsexperiment, bei dem von Beginn an bei geöffneter Wasserstoff-Leitung gearbeitet wurde, belegt, dass eine Versuchsphase ohne Wasserstoff-Zufuhr nicht erforderlich ist.

Beispiel 2

- 10 Analog zu Beispiel 1 wurden 60 mg (0.204 mmol) $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in einem geeigneten Reaktionsgefäß zunächst mit 120 ml Methylacrylat und anschließend bei Raumtemperatur mit einer stöchiometrischen Menge (bezogen auf Rh) der Säure HBAr^{F}_4 versetzt. Der Mischung wurden 500 ppm Phenothiazin als Polymerisationsinhibitor zugegeben. Die Mischung wurde auf 80 °C erwärmt und unter 1 bar Wasserstoff mit einem Begasungsrührer gerührt. Nach 53 h wurde der Druck von 1 bar auf 5 bar H_2 erhöht. Nach bestimmten Zeiten wurden Proben zur gaschromatographischen Untersuchung entnommen (siehe Tabelle 2). Der an 100 % fehlende Anteil besteht aus Methylpropionat sowie geringen Mengen verzweigter Dimere und Trimere.
- 20 Das Beispiel zeigt, dass die Reaktion auch bei 80 °C, ohne Lösungsmittel und in Gegenwart eines weiteren Polymerisationsinhibitors (hier Phenothiazin) durchgeführt werden kann.

Tabelle 2:

Zeit [h]	H ₂ -Druck [bar]	Lin. Ungesättigte Diester MeO ₂ C-(nC ₄ H ₈)-CO ₂ Me [Fl.- %]	Dimethyladipat MeO ₂ C-(nC ₄ H ₈)-CO ₂ Me [Fl.-%]
21	1	75,1	18,5
28,5	1	70,6	23,0
45	1	66,0	28,1
53	5	64,1	29,8
69,5	5	61,8	32,0
142,5	5	54,0	40,2

Beispiel 3

5

Analog zu Beispiel 1 wurden 60 mg (0.204 mmol) Cp*Rh(C₂H₄)₂ in einem geeigneten Reaktionsgefäß zunächst mit 120 ml Methylacrylat und anschließend bei Raumtemperatur mit einer stöchiometrischen Menge (bezogen auf Rh) der Säure HBAr^F₄ versetzt. Die Mischung wurde auf 80 °C erwärmt und unter 1 bar Wasserstoff mit einem Bega-

10

sungsrührer gerührt. Nach bestimmten Zeiten wurden Proben zur gaschromatographischen Untersuchung entnommen (siehe Tabelle 3).

Der an 100 % fehlende Anteil besteht aus Methylpropionat sowie geringen Mengen verzweigter Dimere und Trimere.

15

Das Beispiel zeigt, dass die Reaktion auch bei 80 °C ohne Polymerisationsinhibitor durchgeführt werden kann.

Tabelle 3:

Zeit [h]	Methylacrylat $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Me}$ [Fl.-%]	Lin. Ungesättigte Diester $\text{MeO}_2\text{C}-(\text{nC}_4\text{H}_8)-\text{CO}_2\text{Me}$ [Fl.-%]	Dimethyladipat $\text{MeO}_2\text{C}-(\text{nC}_4\text{H}_8)-\text{CO}_2\text{Me}$ [Fl.-%]
21	0,4	69,3	23,5
45	0,0	44,6	48,4
117,5	0,0	6,7	86,9

Verfahren zur Hydrierung einer monoolefinisch ungesättigten Verbindung

Zusammenfassung

- 5 Verfahren zur Hydrierung einer monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, zu einer gesättigten Verbindung, die die gleichen mindestens zwei funktionellen Gruppen trägt, in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung
- 10 homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Katalysator.